



Studies on The Chemical Sparation and
Recovery of Uranium, Plutonium and Americium.
(ウラン, プルトニウムおよびアメリシウムの化学分
離・回収に関する研究)

著者	吾勝 常勲
号	501
発行年	1976
URL	http://hdl.handle.net/10097/24061

氏名・（本籍）	あ かつ じょう くん 吾 勝 常 勲
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 5 0 1 号
学位授与年月日	昭和51年 6月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和36年 3月 静岡大学文理学部卒業
学位論文題目	Studies on The Chemical Sparation and Recovery of Uranium, Plutonium and Americium. (ウラン, プルトニウムおよびアメリシウムの化学分 離・回収に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 塩 川 孝 信 教授 齋 藤 一 夫 教授 鈴 木 信 男 助教授 吉 原 賢 二

論 文 目 次

- I INTRODUCTION
- II SEPARATION OF URANIUM-233 BY DOUBLE DECOMPOSITION
OF ThO₂ WITH SULFURIC ACID
- III SEPARATION OF PLUTONIUM-238 FROM FISSION PRODUCTS
BY SOLVENT EXTRACTION USING HDEHP
- IV MUTUAL SEPARATION OF U, Pu AND FISSION PRODUCTS
BY GRADIENT MULTISTAGE EXTRACTION
- V MUTUAL SEPARATION OF U, Pu AND FISSION PRODUCTS
WITH TRI-ISO-OCTYALMINE
- VI METHODS FOR DECONTAMINATION AND EVAPORATION OF
ALPHA-BEARING AQUEOUS WASTES ON A LABORATORY SCALE
- VII CONCLUSION

論 文 内 容 要 旨

ウラン、プルトニウム、アメリシウムのいくつかの核種はそれぞれ核燃料や放射性線源、熱源などに利用されるが、それらの大部分は人工的に合成しなければ得られない核種である。したがって核種の合成および分離は原子力の分野で重要な部門の一つである。他方、これらの元素の大部分の核種は、長半減期のアルファ放射体であり、かつ毒性が強い。プルトニウム廃液の処理など、利用前後の取扱い技術の確立は原子力開発の一つの側面をになう。

本論文の前半ではウラン、プルトニウムの分離に関して、また後半はプルトニウム、アメリシウムの回収および廃液処理に関して述べている。分離、精製、回収は水溶液を媒体とするが、アクチノイドとくにプルトニウムは、溶液中でいくつかの原子価をとる。したがって、一方では、都合のよい原子価を選び、分離操作をより簡便にさせる利点があるが、他方では、しばしば異なる原子価の化学種が共存することを意味する。このことはアクチノイドの溶液化学を複雑にする。本論文では、ウラン、プルトニウム、アメリシウムの原子価を考慮して、分離、回収の方法を論じた。

第Ⅱ章では、 ^{233}U の調製について述べている。 ^{233}U はトリウムの(n, γ)反応後2回の β^- 壊変で生成する。この核種はトリウム増殖炉の核燃料物質として重要である。 ThO_2 (ターゲット) \rightarrow 中性子照射 \rightarrow 冷却 $\rightarrow ^{233}\text{U}$, Th の分離 $\rightarrow \text{ThO}_2$, のトリウムサイクルで ^{233}U を製造する。 ^{233}U を分離する場合、トリウム量にくらべ ^{233}U は $1/10^5$ 程度であり、トリウムが塩析剤となるため、定量的な分離がむづかしい。また一連の工程はできるだけ簡素化する必要がある。これらの条件を考慮して、本法ではトリウムの複分解で ^{233}U を溶出させることを検討した。トリウムを硫酸溶液中で加熱すると、トリウムは硫酸塩に変化する。溶解度が小さいので、約80パーセントは沈澱で得ることができる。沈澱を溶液と分離して、焼くと再び ThO_2 になる。他方、 ^{233}U および核分裂生成物は、トリウムの硫酸複分解過程で溶出する。過酸化水素の添加で ^{233}U は六価として溶出し、90パーセント以上の収率で得ることができる。本法では ^{233}U の分離および Th のターゲット再生に関して、処理工程が簡便化されている。しかし高温焼成したターゲットの複分解速度が小さく、なお解決すべき点がある。

第Ⅲ章では ^{239}Pu の調製について述べている。 ^{238}Pu は熱源として有望な核種である。 ^{237}Np の(n, γ)反応で合成する。中性子照射した NpO_2 を約10Mの硝酸溶液中で加熱すると、プルトニウム、ネプツニウムともに四価で溶けるが、一部が六価に酸化される。高温焼成で作ったターゲット程溶解が困難となり、それだけ六価のプルトニウム、ネプツニウムが増える。溶解溶液の硝酸濃度が高いので、原子価調製が困難である。本法はビス(2-エチル・ヘキシル)リン酸すなわちHDEHP溶媒抽出で両核種を迅速に抽出して、核分裂生成物から分離する。両核種の原子価および硝酸濃度を調製することなく抽出した場合の収率を検討した。95パーセント以上の収率で、

核分裂生成物に対する除染係数は 10^2 であった。本法は分離工程が簡単であり、また分離の制約条件がゆるい。したがって、規模拡大して実行できる可能性が十分にある。

第Ⅳ、Ⅴ章では溶媒抽出によって、中性子照射したウラン試料から、ウラン、プルトニウムを核分裂生成物から分離する方法をのべた。溶媒抽出法は基本的には目的イオンの抽出、逆抽出の2工程である。しかし、相互分離および収率を高めるためには、多段抽出、多段逆抽出が必要である。本法は一定の段数で、抽出、逆抽出を同時に行なう相互分離法を検討した。5～8段の片流れ式ミキサ・セトラの各槽に有機抽出溶液を固定相として入れておく。水溶液を流動相として順次初槽に注入し、最終槽からとり出す。金属イオンはそれぞれの分配比で各槽を移動する。ウラン、プルトニウムおよび核分裂生成物は最終槽から出た水溶液の数フラクションづつに単離される。第Ⅳ章では、リン酸トリブチル(TBP)―硝酸系で、第Ⅴ章ではトリ・イソ・オクチルアミン(TIOA)―硫酸系でしらべた。本法では、一つの工程でウラン、プルトニウム、核分裂生成物が相互に分離できる。この方法の特長は抽出、逆抽出が同時に進行して、分離効果を大きくしていることにある。

第Ⅵ章では、プルトニウムの取扱い施設から生じるアルファ放射性廃液の処理についてのべている。この廃液の中でプルトニウムはPu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)およびPu(Ⅵ)が共存して、種々の化学種を形成していると考えられる。しかし、液量が多いこと、雑廃液であること、酸濃度が様々であることなどのため、特定の原子価に調製することができない。また廃液中には ^{241}Am も存在する。施設で取扱うプルトニウム試料は、おもに ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu の同位体を含む。 ^{241}Pu の含有量は $\lesssim 5\%$ (wt.)あり、半減期14年で β^- 変変してアメリシウムになる。したがって、プルトニウム試料を使用する前に精製する。このときアメリシウムは廃液に集まり、Am(Ⅲ)で溶存する。

処理の条件は、一つの方法ですべての雑廃液を処理できることである。また工程は簡単、確実、安全であることが要求される。プルトニウム、アメリシウムともに長半減期のアルファ放射体であり、強毒性であるため、最終廃棄物は永久保存する必要がある。保存のためには、固化、安定塩をつくること、体積縮少することが条件である。さらにアルファ放射能による水素などガスが発生するため、できるだけアルファ放射体を除去する必要がある。

液性に左右されない処理方法として、沈澱法を考える。安定塩を得るために、水酸化カルシウムまたは水酸化ナトリウムを用いて、溶液をアルカリ性にとすると、Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)、Am(Ⅲ)は水酸化物の沈澱となりやすい。しかしPu(Ⅵ)の水酸化物は両性であり、沈澱固定は困難である。アルカリ性溶液中でのPu(Ⅵ)の還元について検討すると、過酸化水素で迅速にPu(Ⅳ)となる。またこのときすでに沈澱となっているPu(Ⅲ)がPu(Ⅳ)に酸化される。すなわち、すべてのプルトニウムは過酸化水素でPu(Ⅳ)に調製される。アルカリ性溶液に残存するトレース量のプルトニウム、アメリシウムは捕集剤で除去する。水酸化カルシウムを用いてアルカリ性にした溶液

は、プルトニウムの原子価調製のために加えられた過酸化水素によって、 CaO_2 が生じ（ $\sim 4\text{g/l}$ ）、これが捕集剤の働きをする。水酸化ナトリウムでアルカリ性とした場合、アルカリ性溶液のままさらに除染する方法として、 0.01M Fe(III) 溶液（ 20ml/l ）を加える。鉄イオン溶液が希薄なために生成した水酸化鉄が凝集して沈澱となるに時間が必要である。したがって鉄イオン溶液を加えてかくはんすることにより均一な鉄イオン溶液を得る。約 200 l の廃液を処理して方法の確実性をしらべた。どちらの方法でも、溶液はアルファ放射能で $1/10^4$ まで除染でき、 $\sim \mu\text{Ci/l}$ となる。プルトニウム、アメリシウムは水酸化物の沈澱として固定される。

除染処理で得たプルトニウム、アメリシウムはスラリー状の水酸化物である。溶媒抽出法で回収し、イオン交換法でそれぞれ分離、精製する。スラリーに硝酸を加え、酸性にすると塩溶液を得る。この溶液中のプルトニウムは、上記除染のとき使用した過酸化水素ですでに Pu(IV) に調製されている。リン酸ジブチル（DBP）を抽出剤として、塩溶液からの抽出方法を検討した。プルトニウム、アメリシウムともに約85パーセントの収率で、それぞれ、 15 g および 160 mg を得ている。

除染水は赤外線蒸発によって減容する方法を開発した。蒸発水は復水せず、グローブボックスの換気流にのせ、フィルターを通過のち、大気中へ放出する。約 400 l の除染水を処理して、方法を検討した。また残渣は石こうで固化する。大部分のプルトニウム、アメリシウムは除去しているので、固化体のアルファ線損傷が軽減される。また固化体の塩は硫酸、硝酸等のカルシウム、ナトリウム塩で長期保存に適する。

プルトニウム、アメリシウムの環境への漏えいは実質的にはゆるされない。処理の効果が大きいことが必要であるが、処理中および処理後の安全性が優先する。本法では、実験室からですべての廃液を処理できる方法として、沈澱法を検討した。この方法の確実性、安全性については、実際の廃液を処理して実証した。

論文審査の結果の要旨

ウラン、プルトニウムおよびアメリシウムのいくつかの核種はそれぞれ核燃料、放射線源あるいは熱源などに利用され、それら核種の合成および分離は原子力の分野で重要な部門の一つである。これらの核種はいずれも長半減期の α 放射体でその毒性が強くそれらの処理には多くの困難を伴うものである。 ^{233}U については中性子照射した二酸化トリウムから硫酸塩複分解法によりその約90%を溶液として分離調製し、 ^{238}Pu については中性子照射した二酸化ネプツニウムを硝酸で溶解し、HDEHP溶媒抽出法によりその約95%を除染係数 10^2 を与える簡単なしかも大規模操作へ拡大の可能性あるいは分離、調製法を確立した。U—Pu—核分裂生成物の相互分離については5～8段片流れ式ミキサ・セトラを用いてTIOA（トリ，ハリオリチルアミン）—硫酸系により単一操作で順次各フラクションによりそれぞれ核分裂生成物PuおよびUを溶出し、能率よく分離できる。抽出器内では抽出、逆抽出が合理的に進行し、分離効果を大にしている。

また廃液処理については、先づ廃液を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ でアルカリ性としてPu，Amなど放射性物質の大部分を沈澱分離し、後に Fe^{3+} を加え微量存在するPuおよびAmを捕集する。この操作法一回によって α 放射能は約 $1/10^4$ に濃度は $10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ まで除染可能である。

一方沈澱分離したスラリー状のPu，Amの水酸化物は硝酸に溶かしDBP抽出法により約85%の収率でPuおよびAmを回収した。本法は廃液の取扱い量に比し、小規模でPuおよびAmの回収を行なうことができる特色をもっている。なおこの回収・分離操作中放射能の環境への漏えい汚染の問題はほとんどなく秀れた処理・回収方法である。

以上本論文はこの分野の研究に貴重な貢献をなすと共に吾勝常勲が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって吾勝常勲提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。